



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer :

**0 069 331  
B1**

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :  
19.08.87

⑤① Int. Cl. 4 : **C 25 D 3/12**

②① Anmeldenummer : 82105806.2

②② Anmeldetag : 30.06.82

⑤④ Verwendung von mit N-Nitroso-N-alkyl- oder -cycloalkylhydroxylaminen stabilisierten Salzen der Vinylsulfonsäure als Grundglanzbildner in galvanischen Nickelbädern.

③⑦ Priorität : 08.07.81 DE 3126836

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :  
12.01.83 Patentblatt 83/02

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : 19.08.87 Patentblatt 87/34

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :  
DE FR GB IT

⑤⑥ Entgegenhaltungen :  
DE-A- 2 054 221  
DE-B- 1 092 005

⑦③ Patentinhaber : BASF Aktiengesellschaft  
Carl-Bosch-Strasse 38  
D-6700 Ludwigshafen (DE)

⑦② Erfinder : Balzer, Wolf-Dieter, Dr.  
Brüsseler Ring 34  
D-6700 Ludwigshafen (DE)  
Erfinder : Gotsmann, Guenther, Dr.  
Max-Beckmann-Strasse 15  
D-6710 Frankenthal (DE)  
Erfinder : Hettche, Albert, Dr.  
Kleiststrasse 12  
D-6717 Hessheim (DE)

**EP 0 069 331 B1**

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung stabilisierter Salze der Vinylsulfonsäure bzw. von deren wäßrigen Lösungen als Grundglanzbildner in galvanischen Nickelbädern.

Die Verwendung von Vinylsulfonsäure bzw. ihrer Salze als Glanzbildner gehört zum Stand der Technik und ist z. B. aus den Publikationen DE-AS 1 173 762, US 2 800 442, FR 1 185 579, DE-PS 845 731, DE-AS 1 063 003 und DE-AS 1 066 068 bekannt. Vinylsulfonsäure bzw. ihre Salze — im folgenden soll der Einfachheit halber von « Vinylsulfonaten » die Rede sein — werden in Form wäßriger Lösungen hergestellt und verwendet.

Diese Lösungen erleiden beim Lagern recht rasch chemische Veränderungen, z. B. tritt Polymerisation oder Umlagerung zum Isethionat ein, während andere Standardglanzbildner in den Bädern stabil sind. Beim Einsatz von Vinylsulfonaten gibt es mehrere Möglichkeiten, wo eine solche chemische Veränderung eintreten kann. Vinylsulfonat wird aus Stabilitätsgründen immer bei relativ hohen pH-Werten gelagert. Dieser pH-Wert sinkt aber bei den erwähnten Zersetzungsreaktionen häufig bis in den sauren Bereich ab, wo der Abbau bzw. die Polymerisation beschleunigt wird. Derartige Lösungen wirken aber nicht mehr als Glanzbildner und führen zu matten Nickelabscheidungen. Da nun Nickelbäder im schwach sauren Bereich betrieben werden, liegt es auf der Hand, daß die Vinylsulfonate während des Prozesses rasch an Aktivität verlieren, so daß frisches Vinylsulfonat nachgesetzt werden muß, um befriedigende Ergebnisse zu erreichen.

Aus der DE-OS 2 054 221 ist eine Methode zur Stabilisierung von z. B. Vinylsulfonaten bekannt, gemäß der man deren wäßrigen Lösungen ca. 1 % an aliphatischen chlorierten Kohlenwasserstoffen, z. B. Ethylendichlorid zumischt. Diese Methode hat sich aber technisch nicht realisieren lassen, weil chlorierte Kohlenwasserstoffe stark toxisch (narkotisch) wirken, was wegen ihrer Flüchtigkeit eine Gefährdung für das Personal darstellt, und auch sonst, da sie in den Bädern nicht löslich sind, kompliziertere apparative Einrichtungen erfordern.

Das Ziel der Erfindung bestand darin, ein derart stabilisiertes Vinylsulfonat zu entwickeln, das unter den Bedingungen seiner Lagerung und während seines Einsatzes möglichst keine Zersetzungen erleidet, keiner komplizierter technischer Einrichtungen bedarf und außerdem den Richtlinien der chemischen Industrie hinsichtlich des Arbeitsschutzes entspricht.

Dieses Ziel wurde mit einem Vinylsulfonat erreicht, das einen Zusatz zugemischt enthält, wie aus den Patentansprüchen ersichtlich ist.

Es handelt sich bei dem Zusatz um N-Nitroso-N-alkyl- oder -cycloalkylhydroxylaminsalze, die an sich aus der DE-PS 1 092 005 als Stabilisatoren von ethylenisch ungesättigten Verbindungen schon bekannt sind. In dieser Literaturstelle werden aber als in Betracht kommende zu stabilisierende Verbindungen Vinylsulfonate nirgends erwähnt, und außerdem mußte der Fachmann den Einsatz von Nitrosoverbindungen in galvanischen Bädern als recht fragwürdig ansehen, da anzunehmen war, daß diese Stoffe den Elektrolyseprozeß nachteilig beeinflussen könnten. Derartige Bedenken gehen auch aus der vorerwähnten DE-OS 2 054 221 hervor, wonach übliche Polymerisationsinhibitoren den Verlauf der Elektrolyse stören und unter Umständen zu Verfärbungen führen könnten, welche letzterer Nachteil bei der stark chromophoren N=O-Gruppierung in Verbindung mit anderen Glanzmitteln, wie Bis-Benzolsulfimiden, Pyridiniumbetainen oder Aminoacetylenalkoholen noch in verstärktem Maße zu erwarten war. Daß diese Nachteile nicht nur nicht eintreten, sondern im Gegenteil in verschiedenen Fällen sogar Verbesserungen bei der Abscheidung zu beobachten sind, ist somit als überraschend anzusehen.

Die N-Nitrosohydroxylamine, mit denen das Vinylsulfonat, technisch in bevorzugtem Maße Natriumvinylsulfonat, stabilisiert wird, gehorchen der aus dem Patentanspruch 1 ersichtlichen Formel



R bedeutet hierin einen C<sub>4</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylrest, vorzugsweise den n-Pentyl, n-Hexyl, 2-Ethylhexyl-, n-Octyl- oder den 3,5,5-Trimethylpentyl (« Isononyl »)-rest. Weiter bedeutet R einen C<sub>5</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkylrest, z. B. den Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cyclooctyl- oder den Dekahydronaphthylrest, die gegebenenfalls noch durch Halogen oder Cyangruppen substituiert sein können.

Besonders bevorzugt sind hier der Cyclohexyl oder Dekahydronaphthylrest zu nennen.

Me bedeutet Alkalimetall oder Ammonium. Unter Alkalimetallen werden im erfindungsgemäßen Sinne vor allem Natrium und Kalium, vorzugsweise das letztere verstanden. Unter « Ammonium » versteht man außer der NH<sub>4</sub>-Gruppe auch deren niedrigen organischen Derivate, wie alkyl-, alkylol- oder cyclohexyl-substituiertes Ammonium, von denen vor allem Mono-, Di- oder Tri-ethanol- oder -isopropanolammoniumreste zu nennen sind.

Im Sinne der Erfindung besonders bevorzugte Stabilisatoren der genannten Formel sind N-Nitroso-N-cyclohexylhydroxylamin-kalium und N-Nitroso-N-(2-ethylhexyl)-hydroxylamin-kalium.

Das Vinylsulfonat, das zumeist in wäßriger Lösung gelagert und in dieser Form ausschließlich verwendet wird, wird mit den Stabilisatoren entweder vermischt und dann gelöst oder man fügt

(vorzugsweise) letztere den wäßrigen Lösungen zu. Im allgemeinen werden — bezogen auf wasserfreie Vinylsulfonat — 0,005 bis 1 Gew.% an Stabilisatoren eingesetzt. Bevorzugt sind Mengen von 0,02 bis 0,5 Gew.%.

Die üblichen Watts'schen Nickelbäder, denen das erfindungsgemäß stabilisierte Vinylsulfonat zugesetzt wird, setzen sich im allgemeinen aus 200 bis 400 g/l  $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ , 50 bis 70 g/l  $\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  und 40 bis 50 g/l Borsäure zusammen. « Hochchlorelektrolyte » enthalten 80 bis 120 g/l  $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ , 150 bis 250 g/l  $\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  und 35 bis 45 g/l Borsäure. Diese Bäder enthalten die üblichen Glanzbildnersysteme und zwar z. B. 2 bis 6 g/l Na-m-Benzoldisulfonat, 0,2 bis 5 g/l Saccharin, 0,1 bis 2 g/l Bis-Benzolsulfonimid-Na-Salz und/oder 0,2 bis 3 g/l Na-Allylsulfonat. Der erfindungsgemäß zu verwendende stabilisierte Grundglanzbildner Vinylsulfonat ist zu 0,2 bis 5 g/l, vorzugsweise 0,5 bis 3 g/l enthalten.

Als Spitzenglanzbildner enthalten die Bäder 0,01 bis 0,5 g/l eines gegebenenfalls ethoxylierten Acetylenalkohols und/oder eines Pyridiniumsulfobetains. Die spezielle Auswahl der letzteren Verbindungen gehört zum Grundwissen der Galvanotechniker und bedarf an dieser Stelle keiner weiteren Erläuterungen.

Die Verwendung des erfindungsgemäßen stabilisierten Vinylsulfonats ergibt nunmehr Bäder mit erhöhter Stabilität, d. h. es braucht während des Galvanisierungsprozesses weniger Vinylsulfonat nachdosiert werden — es ergeben sich dadurch gegenüber früher Minderverbräuche von 20 bis 30 % an Wirksubstanz.

#### Beispiele

Es wurden folgende Untersuchungen ausgeführt.

Eine 25 %ige Lösung von Vinylsulfonat-Natrium wurde in einem geschlossenen Meßzylinder aus Glas am Fenster (Südseite) 4 Monate gelagert. Als Maß für die Stabilität der Lösungen wurde die Hydrieriodzahl bestimmt, sie ist ein Maß für den vorhandenen Doppelbindungsanteil. Eine Hydrieriodzahl von 50 entspricht einem Vinylsulfonat-Natrium-Gehalt von 25 %. Außerdem wurde eine Fällung mit Methanol (10 g Lösung mit 200 ml Methanol) durchgeführt. Das ausgefällte Produkt war ein Maßstab für die erfolgte chemische Zersetzung von Vinylsulfonat. Die Messungen wurden in Abständen von 4 Wochen durchgeführt. Als summarisches Ergebnis kann festgehalten werden, daß während einer Testzeit von 4 Monaten die stabilisierten Vinylsulfonat-Natriumproben sich nicht veränderten, während nicht stabilisierte Proben sowohl in der Hydrieriodzahl als auch von der Fällung her binnen 4 bis 8 Wochen quantitativ zersetzt waren. Einzelheiten können der folgenden Tabelle I entnommen werden.

(Siehe Tabelle Seite 4 f.)

Tabelle 1

Vers.- Nr.	Bedingung	Ausgangversuch		4 Wochen Lagerung		8 Wochen Lagerung		16 Wochen Lagerung	
		HIZ	Fällung	HIZ	Fällung	HIZ	Fällung	HIZ	Fällung
1	pH 12 ohne Stabilis.	50	1 %	40	6 %	10	15 %	5	25 %
2	pH 3,5 ohne Stabilis.	50	1 %	10	20 %	5	25 %	-	-
3	pH 12 0,02 % Stabilis. I	50	1 %	50	1 %	50	1 %	50	1 %
4	pH 3,5 0,02 % Stabilis. I	50	1 %	45	3 %	4,0	6,5 %	25	12 %
5	pH 12 0,05 % Stabilis. I	50	1 %	50	1 %	50	1 %	50	1 %
6	pH 3,5 0,05 % Stabilis. I	50	1 %	47	1 %	44	4 %	40	7 %
7	pH 12 0,05 % Stabilis. II	50	1 %	50	1 %	50	1 %	50	1 %
8	pH 12 0,05 % Stabilis. III	50	1 %	50	1 %	50	1 %	50	1 %
9	pH 12 0,5 % Stabilis. IV	50	1 %	50	1 %	50	1 %	50	1 %

Stabilisator I : N-Nitroso-N-Cyclohexyl-hydroxylamin-kalium  
 Stabilisator II : N-Nitroso-N-Dekahydronaphthyl-hydroxylamin  
 Stabilisator III : N-Nitroso-N-2-ethylhexyl-hydroxylamin-kalium  
 Stabilisator IV : N-Nitroso-N-cyclohexyl-hydroxylamin-Natrium

Zur Untersuchung der Glanzbildnerfunktion wurden belichtete und unbelichtete Proben in speziellen Formulierungen auf Glanzbildnerwirkung untersucht. Die Versuche wurden in einer 250 ml Hullzelle durchgeführt. Die Bedingungen waren 2,2 Ampere durch die Zelle 10 min lang auf Messingbleche. Auch hier zeigte sich der überlegene Effekt der stabilisierten Proben. Während die nicht stabilisierten Proben nach zwei Wochen Standzeit keinerlei Glanzbildnerwirkung mehr besaßen, brachten die stabilisierten Proben gleiche Effekte wie die nicht belichteten und nicht gelagerten Ausgangsproben. Der Elektrolyt hat folgende Zusammensetzung :

- 300 g/l NiSO<sub>4</sub> mit 7 H<sub>2</sub>O
- 60 g/l NiCl<sub>2</sub> mit 6 H<sub>2</sub>O
- 45 g/l Borsäure
- 0,1-1 g/l Vinylsulfonat-Natrium

Tabelle 2

Versuch	eingesetztes Vinylsulfonat-Natrium aus	0,2 g/l	0,5 g/l	0,7 g/l	1 g/l
10	Versuch 1 (Ausgangsversuch)	75 % glänzend	100 % glänzend	100 % glänzend	100 % glänzend
11	Versuch 1 (4 Wochen Lagerung)	trüb	50 % glänzend	75 % glänzend	100 % glänzend
12	Versuch 1 (16 Wochen Lagerung)	trüb	trüb	trüb	trüb
13	Versuch 2 (4 Wochen Lagerung)	trüb	trüb	trüb	trüb
14	Versuch 3 (16 Wochen Lagerung)	75 % glänzend	100 % glänzend	100 % glänzend	100 % glänzend
15	Versuch 4 (8 Wochen Lagerung)	trüb	75 % glänzend	95 % glänzend	100 % glänzend
16	Versuch 7 (16 Wochen Lagerung)	75 % glänzend	100 % glänzend	100 % glänzend	100 % glänzend
17	Versuch 8 (16 Wochen Lagerung)	75 % glänzend	100 % glänzend	100 % glänzend	100 % glänzend
18	Versuch 9 (16 Wochen Lagerung)	75 % glänzend	100 % glänzend	100 % glänzend	100 % glänzend

In einer 250 ml Hullzelle mit 1 l verfügbarem Zellenvolumen wurden Verbrauchsprüfungen von Vinylsulfonat-Natrium unter Standardbedingungen durchgeführt. Als Ausgangselektrolyt wurde ein Watts'scher Elektrolyt eingesetzt, Vinylsulfonat-Natrium wurde mit 1 g/l, berechnet 100 %, dosiert. Es wurde jeweils gefahren, bis im hohen Stromdichtebereich auf dem Messingblech ein 2,5 cm breiter matter Streifen auftrat. Er war ein Maß für den fortgeschrittenen Verbrauch von Vinylsulfonat-Natrium. Nachdosierung von Vinylsulfonat-Natrium und erneute Nickelabscheidung wurden bis zu ca. 100 Ampere durchgeführt. Stabilisiertes und nicht stabilisiertes Vinylsulfonat-Natrium wurden in den bei bis zu diesem Zeitpunkt (2,5 cm breiter, matter Streifen im hohen Stromlichtebereich) dosierten Werten verglichen.

Auch hier zeigte sich, daß die Stabilisierung von Vinylsulfonat-Natrium mit N-Nitroso-N-cyclohexyl(C<sub>1-10</sub>-alkyl)-hydroxylamin-kalium nicht nur die Lagerstabilität erhöht, wie die ersten Versuche zeigten, es hat außerdem einen deutlichen Einfluß auf die Verbrauchszahlen von Vinylsulfonat-Natrium im Nickelelektrolyt. So konnten bei stabilisierten Proben ein 20 bis 30 % niedrigerer Verbrauch gemessen werden, wie die Versuche im einzelnen beweisen.

Tabelle III

Versuch	eingesetztes Vinylsulfonat-Natrium: Aus Versuch Nr.	Dosierte Menge pro 100 Ah
19	1 Ausgangsversuch	3,3 g
20	1 4 Wochen Lagerung	4,2 g

Tabelle 3 (Fortsetzung)

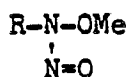
Versuch	eingesetztes Vinylsulfonat-Natrium: Aus Versuch Nr.	Dosierte Menge pro 100 Ah
21	5 Ausgangsversuch	2,6 g
22	5 16 Wochen Lagerung	2,8 g
23	7 Ausgangsversuch	2,7 g
24	9 Ausgangsversuch	2,5 g

15

**Patentansprüche**

1. Verwendung von Alkalimetall-Vinylsulfonaten als Grundglanzbildner in galvanischen Nickelbädern, dadurch gekennzeichnet, daß die zu verwendenden Vinylsulfonate Verbindungen der Formel

20



in der R einen C<sub>4</sub>- bis C<sub>10</sub>-aliphatischen oder C<sub>5</sub>- bis C<sub>10</sub>-cycloaliphatischen Rest und Me ein Alkalimetall oder einen Ammoniumrest bedeuten, als Stabilisatoren zugemischt enthalten.

2. Verwendung von Vinylsulfonaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vinylsulfonate N-Nitroso-N-cycloalkylhydroxylamin-alkalimetallsalze als Stabilisatoren zugemischt enthalten.

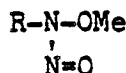
3. Verwendung von Vinylsulfonaten nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Stabilisatoren — bezogen auf wasserfreie Vinylsulfonsäure — zu 0,005 bis 1 Gew.% zugemischt sind.

30

**Claims**

1. The use of an alkali metal vinyl sulphonate as basic brightener in nickel electroplating baths, wherein the vinyl sulphonate to be used contains, in admixture therewith, a compound of the formula

35



40

where R is an aliphatic radical of 4 to 10 carbon atoms or a cycloaliphatic radical of 5 to 10 carbon atoms and Me is an alkali metal or an ammonium radical, as stabilizer.

2. The use of a vinyl sulphonate as claimed in claim 1, wherein the vinyl sulphonate contains, in admixture therewith, an N-nitroso-N-cycloalkylhydroxylamine alkali metal salt as stabilizer.

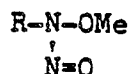
45

3. The use of a vinyl sulphonate as claimed in claim 1 or 2, wherein the stabilizer is admixed in an amount of from 0.005 to 1 % by weight, based on anhydrous vinylsulphonic acid.

**Revendications**

1. Utilisation de sulfonates vinyliques de métal alcalin comme brillanters de fond dans les bains de nickelage électrolytique, caractérisée par le fait que les sulfonates à utiliser contiennent, ajoutés en mélange, comme stabilisants, des composés de formule

50



55

dans laquelle R représente un reste aliphatique en C<sub>4</sub> à C<sub>10</sub> ou cycloaliphatique en C<sub>5</sub> à C<sub>10</sub> et Me un métal alcalin ou un reste ammonium.

60

2. Utilisation de sulfonates vinyliques selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les sulfonates vinyliques contiennent, ajoutés en mélange, comme stabilisants, des sels de métal alcalin de N-nitroso-N-cycloalkylhydroxylamine.

3. Utilisation de sulfonates vinyliques selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que les stabilisants sont ajoutés en mélange à raison de 0,005 à 1 % en poids, rapportés à l'acide vinylsulfonique déshydraté.

65